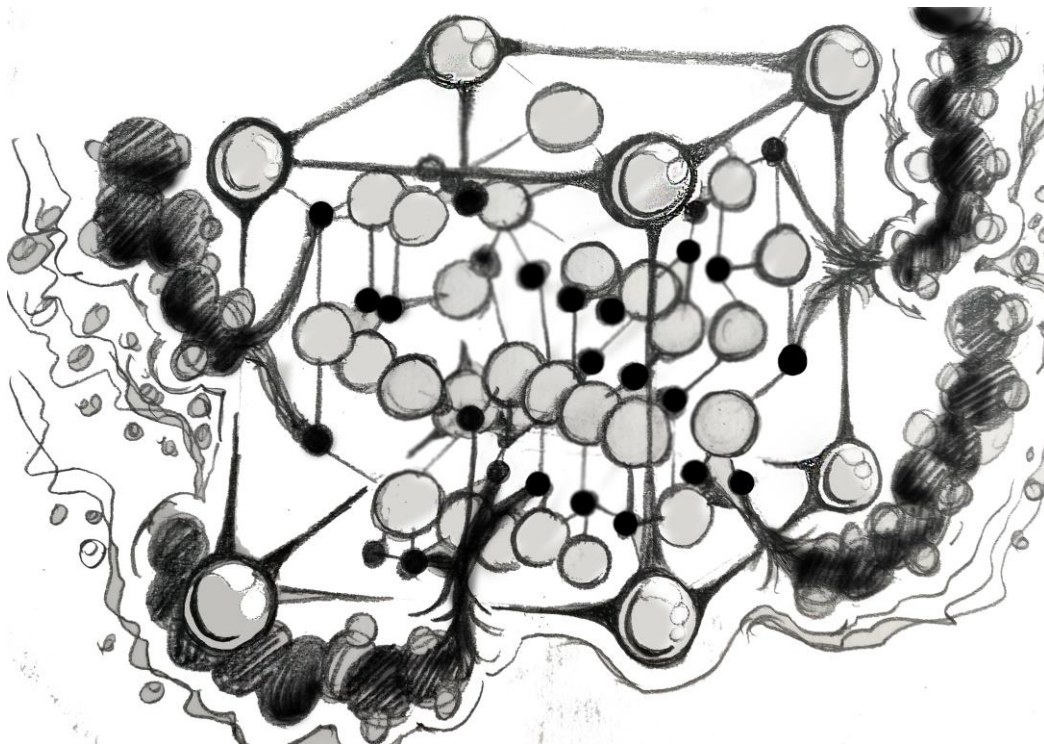


# Nedbrytning av alkyleteraminer som används vid omvänd katjonsflotation av järnmalm

*Degradation of ether amines used in reverse cation flotation of iron ores*

Erik Gunnars



Självständigt arbete • 15 hp

Agronom - Mark Växt

Molekylära vetenskaper, 2018:33

Uppsala, 2018



# Nedbrytning av alkyleteraminer som används vid omvänd katjonsflotation av järnmalm

*Degradation of fatty amines used in reverse cation flotation of iron ores*

Erik Gunnars

<b>Handledare:</b>	Harald Cederlund, Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för molekylära vetenskaper
<b>Examinator:</b>	John Stenström, Sveriges lantbruksuniversitet, Institutionen för molekylära vetenskaper
<b>Omfattning:</b>	15 hp
<b>Nivå och fördjupning:</b>	Grundnivå, G2E
<b>Kurstitel:</b>	Independent project in Biology - bachelor project
<b>Kurskod:</b>	EX0689
<b>Program/utbildning:</b>	Agronom - Mark Växt
<b>Utgivningsort:</b>	Uppsala
<b>Utgivningsår:</b>	2018
<b>Omslagsbild:</b>	Design av Erik Gunnars
<b>Delnummer i serien:</b>	2018:33
<b>Elektronisk publicering:</b>	<a href="https://stud.epsilon.slu.se">https://stud.epsilon.slu.se</a>
<b>Nyckelord:</b>	omvänd flotation, alkyleteraminer, nedbrytning, anrikning av järnmalm

Sveriges lantbruksuniversitet  
Swedish University of Agricultural Sciences

---

Fakulteten för naturresurser och jordbruksvetenskap  
Institutionen för molekylära vetenskaper



## SAMMANFATTNING

Vetskapen kring vad som händer med kemikalier i naturen är viktigt för att kunna bedöma om användningen av dem kan vara hållbar. Företag måste kunna visa att kemikalier som används i deras industriprocesser uppfyller vissa miljökrav bl.a. enligt ECHA:s riktlinjer. LKAB vill undersöka om ett flotationsmedel, en s.k. samlare, som de önskar använda till omvänd katjonsflotation av järnmalm, uppnår dessa miljökrav. SLU har därför utfört denna studie tillsammans med LKAB för att utreda hur samlaren skulle brytas ned i det sandmagasin där den är tänkt att deponeras.

Förhållandena i sandmagasinet i Svappavaara där LKABs anrikningsverk ligger förmodas inte vara goda för nedbrytande mikroorganismer då pH-värdet är högt (8,8) och vattenmättnadsgraden i anrikningssanden hög, i kombination med ett kallt klimat. Syftet med den här studien var dels att undersöka om samlaren överhuvudtaget är nedbrytbar när den läggs på deponi efter anrikningen och dels att försöka med enkla medel stimulera nedbrytning av samlaren.

I studien undersöktes nedbrytningen under delvis optimerade förhållanden. Vattenhalten justerades till 60% av den vattenhållande förmågan (WHC) och proverna inkuberades vid 20 °C. Utöver att studera nedbrytningen i själva anrikningssanden undersöktes inverkan av tillsatser av torv och jord. Sur torv (3,1 torrvikts-%) blandades med anrikningssanden för att justera pH-värdet nedåt och jord från ytskiktet av en jordbruksmark (11,3 torrvikts-%) blandades in för att tjäna som ymp av aktiva mikroorganismer. Vartefter projektet fortskred frystes prover i triplikat ned (efter 0, 4, 8, 16, 32 och 64 dagar) för att stoppa all biologisk aktivitet. Halten flotationsmedel i proven analyserades med HPLC/ESI.

I försöksled med tillsatser av torv och eller jord följde nedbrytningen första ordningens kinetik och halveringstiden bestämdes till 32 – 36 dagar. I den rena anrikningssanden var nedbrytningskinetiken inte lika tydlig men trenden var ändå att halten minskade över tid. Halveringstiden i detta försöksled uppskattades till 64 dagar. Resultaten påvisade att flotationsmedlet kan brytas ned och att det med enkla medel går att stimulera nedbrytning i deponisanden, åtminstone vid optimala förhållanden i ett laboratorium.

## ABSTRACT

Knowledge of what happens to a chemical in nature is important in order to assess if the use of them are sustainable. In Sweden, corporations need to be able to prove that chemicals they want to use for industrial processes comply with environmental standards such as ECHA's guidelines. The Swedish mining company LKAB wants to assess whether a flotation agent or a so-called collector, which they wish to use for reverse cation-flotation of iron ores, fulfill these standards. Therefore, LKAB has commissioned SLU to conduct this study to investigate whether this collector is biodegradable in the tailings dam where it is intended to be deposited after the enrichment process.

The environmental factors in the tailings dam at Svappavaara where LKAB has its enrichment plant are assumed to be unfavorable for degrading microbes since the pH is high (8,8) and the tailings are water saturated in the dam, combined with a cold climate. The purpose with this study was to investigate whether the collector would be degraded in the enriched sand and if it is possible to stimulate microbial degradation using simple means.

In the study, degradation was investigated under partially optimized conditions. The water content was fixed at 60% of the water holding capacity (WHC) and the samples were incubated at 20 °C. The effect of additions of peat and/or soil from an agricultural field on degradation was also investigated. Peat (3.11% on a dry weight basis) was mixed into the sand from the enrichment process in order to lower the pH, and soil (11.3%) was added as an inoculum of active heterotrophic microorganisms to the sample. After 0, 4, 8, 16, 32 and 64 days samples in triplicates were frozen to stop all microbial activity and kept frozen until analysis. The amount of collector in the samples was analyzed with HPLC/ESI.

In samples with addition of peat and/or soil the degradation of the collector followed first-order kinetics and the half-life was determined to be 32-36 days. In the samples with pure sand from the tailings the degradation kinetics was not as clear, but the indication was that the amount of collector diminished over time. The half-life was calculated to be 64 days. The results show that the flotation agent can be degraded and that it is possible to stimulate the degradation rate in the tailings using simple means, at least if the conditions are optimal such as in a laboratory.

<b>SAMMANFATTNING</b>	<b>3</b>	
<b>ABSTRACT</b>	<b>4</b>	
<b>1 INTRODUKTION</b>	<b>7</b>	
<b>1.1 Anrikning genom flotation</b>	<b>7</b>	
<b>1.2 Produkten och dess användning</b>	<b>8</b>	
<b>1.3 Ytkemi</b>	<b>8</b>	
<b>1.4 Bedömning av miljökonsekvenser</b>	<b>9</b>	
<b>1.5 Mikrobiell nedbrytning av organiska föreningar</b>	<b>10</b>	
1.5.1 Grundläggande förutsättningar för mikrobiell tillväxt		10
<b>1.6 Mikrobiell tillväxt</b>	<b>11</b>	
1.6.1 I vätskekultur		11
1.6.2 Tillväxt i marken		11
<b>1.7 Faktorer som påverkar nedbrytning av organiska ämnen i marken</b>	<b>12</b>	
1.7.1 Temperatur, vattenhalt och gasutbyte		12
1.7.2 pH		12
<b>1.8 Tillgänglighet och toxicitet</b>	<b>13</b>	
1.8.1 Produktens tillgänglighet		13
<b>1.9 Försökets syfte och hypotes</b>	<b>13</b>	
<b>2. METOD</b>	<b>14</b>	
<b>2.1 pH-justering samt tillsatser av torv och jord</b>	<b>14</b>	
<b>2.2 Bestämning av vattenhalt och vattenhållande förmåga (WHC)</b>	<b>14</b>	
<b>2.3 Nedbrytningsförsöket</b>	<b>15</b>	
<b>2.4 Extraktion och analys</b>	<b>16</b>	
<b>2.5 Beräkning av halveringstid</b>	<b>16</b>	
<b>3. RESULTAT</b>	<b>17</b>	

4. DISKUSSION	18
REFERENSER	20
BILAGA 1 – pH-justering	22
BILAGA 2 – Bestämning av k-värde och $R^2$ -värde.	23



# 1 INTRODUKTION

Det flotationsmedel som i examensarbetet refereras till som "produkten", "flotationsmedlet", eller "samlaren" har sitt kommersiella namn sekretessbelagt p.g.a. avtal som tecknats mellan Akzo Nobel, LKAB och forskargruppen. Avtalen ger även Akzo Nobel och LKAB rätt att förhandsgranska arbetet innan publicering men inte att påverka resultatet eller några slutsatser.

## 1.1 Anrikning genom flotation

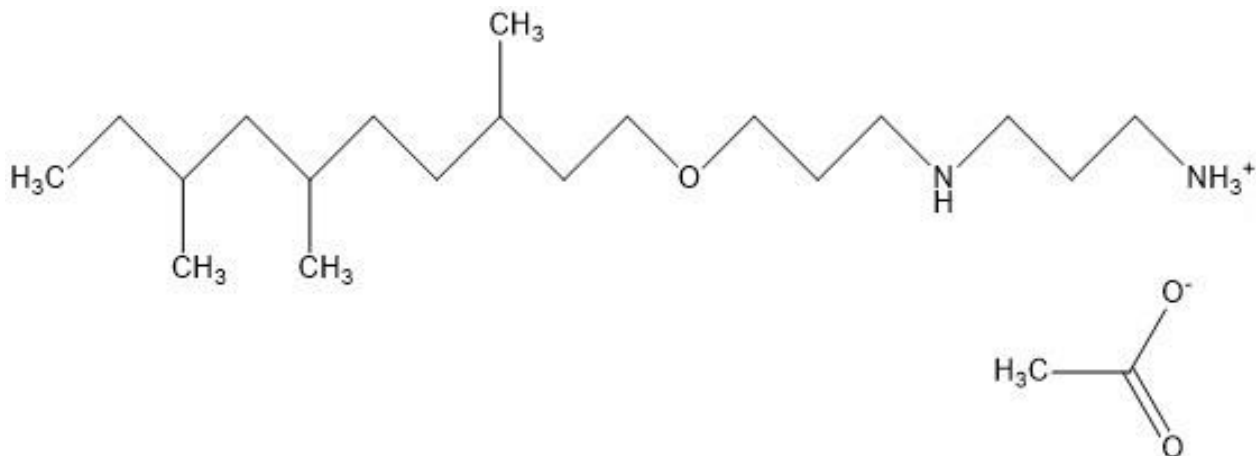
Vid efterbehandling av malm från en gruva ingår det många steg där man utvinner de ämnen som ska säljas vidare. De tre huvudsakliga stegen är sovring, anrikning och pelletering. Sovring innebär att sidofraktioner och en stor del av kiselmineralerna efter primär- och finkrossning sorteras bort med en torrmagnetisk separation (LKAB 2018). Anrikningen går ut på att få bort ytterligare oönskade gångarter och få en fraktion av så hög malmhalt som möjligt. Ett steg i anrikningen kan vara flotation, eller omvänd flotation beroende på vilken sorts malm som man vill anrika.

Vid flotation tillsätts ett flotationsmedel (en s.k. samlare), vilket är en kemikalie som binder till malmkomponenten som man vill utvinna. Eftersom flotationsmedlet har en hydrofob del tenderar den att ansamlas vid vattenytan. Vid tillsättning av samlaren blandas lösningen kraftigt och luft pumpas in varvid skumbildningen startar. Malmen och kemikalien i skummet avskiljs med flotation och från skummet utvinns man malmen. Vid omvänd flotation binder samlaren istället till gångarten (oönskade silikater) som därmed kan separeras från malmen via skumbildandet.

Valet av flotationsteknik och flotationsmetod bör anpassas till mineralets egenskaper som bl. a. omfattar mineralsammansättning, fysikaliska egenskaper samt i vilken grad man kan utvinna komponenten från gångarten. Omvänd katjonsflotation är populärt vid separering av järnmalmer och fördelen med katjonsflotation över anjonsflotation är att resultatet är bättre i hårt vatten (Fillipov et al 2014). Det har även visat sig att aminsalter är särskilt effektiva för att separera kiselgångarter i jämförelse med andra alternativ som dodecyl-amin (Fillipov et al 2014; Araujo et al 2010).

Mineralets ytladdning kan manipuleras genom att ändra pH-värdet vilket gör det möjligt att få samlaren att binda till partiklarnas ytor. Eftersom både järnmalmen och gångarten oftast har samma laddning vid högt pH tillsätts en "avsamlare" som binder till järnmalmen i större grad än flotationsmedlet varvid gångarten kan separeras från järnet genom flotation.

## 1.2 Produkten och dess användning



**Figur 1.** Den alkyleterdamin som "produkten" huvudsakligen består av och den acetatkomponent som bildas när produkten löses i vatten.

Det flotationsmedel som studerats i detta arbete och som eventuellt ska användas vid LKAB:s anrikningsanläggning tillverkas av Akzo Nobel. Produkten är en s.k. alkyleteramin, den består av en blandning av huvudsakligen två olika alkyleterdiaminer, N-(3-(tridecyloxy)propyl)-1,3-propan diamin och N-3-(tridecyloxy)propyl-1,3-propan diamin, acetat. Det finns dessutom en liten andel av en monoaminkomponent. Kolkedjans längd varierar mellan 11 och 14 kolatomer och 60% av föreningarna som ingår i produkten är isotridecyler vilket innebär att det finns tre slumpvis fördelade metylgrupper på alkylkedjan (Rostmark 2016). Det finns mycket begränsad forskning publicerad kring just dessa eteraminer. Det närmaste som det finns information om är en liknande eteramin som används i gruvdrift i Brasilien (Araujo et al, 2010). Denna eteramin är dock så pass olik att den inte direkt kan jämföras med produkten (Rostmark 2016).

## 1.3 Ytkemi

Produkten är en katjon och binder därför till negativt laddade ytor. Vid flotationen manipuleras pH-värdet, vilket påverkar laddningen hos mineralets partikelyta. Adsorptionen till gångarten tros ske genom elektrostatisk bindning, och bindningen stabiliseras av hydrofob association av kolvätekjedjan (Ma 2012). Vidyadhar et al (2002) påvisar även att aminkatjoner skapar starka vätebindningar till silanolgrupper hos kvarts. Litteratur visar även att bindningen till gångarten (kvarts) med eteraminer endast sker när gångartens ytladdning är negativt laddad (Ma 2012). Den punkt där ytans laddning är lika med 0 beskrivs som "PZC", point of zero charge eller isoelektrisk punkt. Är lösningens pH lägre än PZC betyder det att ytan är positivt laddad och om pH är högre än PZC är ytan negativt laddad. (Parks 1965, Essington 2015). Omvänd katjonsflotation med alkyleteraminer utförs vid ett högt pH-värde, för kvartsgångarter gäller pH 10 - 10,5 (Ma 2012, Filippov et al 2009). Den isoelektriska punkten för magnetit nås vid pH 5,2, för hematit vid pH 7,7 (Parks 1965) och för kvarts vid pH 2. Gruvan vid Svappavaara

anrikas främst järnmalmer med en apatitförorening som har en PZC (hydroxyapatit) 4,3 – 7,6. Apatiten avlägsnas med andra kemiska medel, kiselfraktionen avlägsnas med sovring och ytterligare med flotation.

Eftersom pH-värdet är mycket högre än mineralets PZC binder samlaren till gångarten vilken är negativt laddad men även till mineralet (hematit), däremot är samlarens affinitet större för gångarten jämfört med mineralet. Konkurrens kan uppstå mellan mineralkomponenten och gångarten som samlaren binder till men processen kan styras så att eteraminen binder till endast silikatet genom tillsats av en avsamlare, eng. "depressant".

Avsamlaren har högre affinitet för järnmalmer i jämförelse med samlaren vilket gör att den i större utsträckning binder till denna och lämnar gångarten som samlaren kan binda till. Mellan pH 4–10 visar det sig att olika former av stärkelse är gynnsamt för att konkurrera med samlaren, särskilt när eteraminer används som samlare vid flotation av järnmalmer (Araujo et al 2010, Filippov et al 2009, Ma 2012). Avsamlaren består oftast av någon sorts stärkelse exempelvis majsstärkelse (Ma 2012) eller sukros. En variant som använts i Brasilien bestod till 98 – 99 % av amylos och amylopektin.

## 1.4 Bedömning av miljökonsekvenser

Efter flotationsprocessen deponeras den avskilda gångarten i ett sandmagasin. Eftersom samlaren binder till gångarten som separeras kommer den att finnas i hög halt i materialet som deponeras och det är viktigt att förstå vad som händer med den i sandmagasinet på lång sikt.

LKAB vill försäkra sig om att det inte blir några långsiktiga problem med att använda produkten vid anrikningen av järnmalmen och i enlighet med europeiska kemikaliemyndighetens (ECHAs) riktlinjer ska det göras en dokumentation när man registrerar ett ämne för bruk. Dokumentationen ska visa att ämnet hanteras säkert, ämnets användningsområde, fysikalisk-kemisk karaktär, ekologiska och toxikologiska egenskaper och en farlighets- och riskbedömning. Storskaleförsök med produkten visar att den uppnår den anrikningsgrad som eftersträvas vilket gör produkten intressant för framtida produktionsled om den uppnår miljökraven. Samlaren har dock visat sig vara giftig för vattenlevande organismer i de tester som utförts, vilket skulle kunna tänkas vara problematiskt för en tillståndsansökan.

För att kunna göra en långsiktig riskbedömning måste man dock förstå vad som händer med produkten under längre tid i själva deponin, och vart den tar vägen. Exempelvis är det viktigt att veta graden av nedbrytning och hur snabb den är, och om ämnet kan utlakas till närliggande vattendrag, vart det tar vägen därefter och därmed om känsliga organismer skulle kunna komma i kontakt med ämnet.

## 1.5 Mikrobiell nedbrytning av organiska föreningar

### 1.5.1 GRUNDLÄGGANDE FÖRUTSÄTTNINGAR FÖR MIKROBIELL TILLVÄXT

#### *Kolkälla*

Alla mikroorganismer kräver en kolkälla, antingen får de sitt kol från nedbrytning av organiska föreningar (heterotrofa mikroorganismer) eller så utnyttjar de oorganiska kolkällor som koldioxid eller metan (autotrofa mikroorganismer). En heterotrof organism är beroende av att en kolkälla tillförs där den existerar, exempelvis från en döende växt eller nedfallna löv. Markens levande organismer utgör ungefär 1 - 3% av markens totala organiska material och kan med hjälp av olika enzymer och sin aktivitet i marken bryta ned många organiska föreningar, både naturligt förekommande och antropogena (Eriksson 2013; Eldor 2007).

#### *Näringsämnen*

Mikroorganismer behöver utöver kol även flera andra näringsämnen. I förnan som utgörs av döda organismer och dött växtmaterial finns näringsämnen bundna i olika material och de måste tillgängliggöras för att kunna utnyttjas av en rad olika organismer. Bakterier har olika sorters enzymer, exo- och endo-enzym. Endoenzymer verkar i organismens metabolism medan exoenzymer måste diffundera via marklösningen för att nå sitt mål varpå näringsämnet potentiellt vandrar tillbaka till organismen (Eriksson 2013, Willey 2009). Processen när makronäringsämnen som kväve(N), fosfor (P), kalium (K) och svavel(S), vilka utgör organismens byggstenar, frigörs i oorganisk form genom nedbrytning av organiskt material kallas för mineralisering (Eriksson et al., 2013). Exempelvis måste vissa aminer mineraliseras från DON (dissolved organic nitrogen) till ammoniak för att kunna tas upp i metabolismen (Alexander 1999). Tillväxten begränsas av ämnen som det finns för lite av, oftast är det kolkällan som är den begränsande faktorn men om den tillförs i stor mängd kan det istället uppstå brist på andra näringsämnen.

Kolkällor och näringsämnens tillgänglighet för mikroorganismerna kan variera beroende på hur komplex den organiska strukturen är, eller om själva ämnet är fysiskt avgränsat. Ämnen kan avgränsas i markens porer och därmed avskiljas från mikroorganismerna. Ämnen kan även bindas olika hårt till markpartiklar vilket avhandlas under "tillgänglighet och toxicitet". Vissa komplexa strukturer som lignin kräver speciella enzymer för att kunna brytas ned (t.ex. peroxidaser), vilket begränsar mikroorganismer som inte kan bryta ned detta material men gynnar andra som kan bearbeta sådana komplexa molekyler (Eriksson 2013, Eldor 2007).

#### *Energikälla och terminal elektronacceptor*

Mikroorganismer kan få sin energi från oxidation av organiska eller oorganiska ämnen samt från solljuset. Endast de två första är i normalfallet relevanta för marklevande organismer. När någonting oxideras krävs det att någonting annat reduceras, detta ämne kallas i den cellulära respirationen för terminal elektronacceptor. Cellandningen kräver att det finns en terminal elektronacceptor för att kunna slutföra elektrontransportkedjan. Det finns en stor mångfald hos mikroorganismerna rörande vilka elektronacceptorer de kan utnyttja och beroende på vilket markskikt man undersöker kan den dominerande elektronacceptorn variera. Man skiljer mellan aeroba och anaeroba organismer, där aeroba organismer kan leva i syrerik miljö och anaeroba i syrefri miljö. För aeroba organismer är syre ( $O_2$ ) den huvudsakliga terminala elektronacceptorn. Alternativ till syre som terminal elektronacceptor är t.ex. nitrat( $NO_3^-$ ), järn ( $Fe^{3+}$ ), sulfat ( $SO_4^{2-}$ ), svavel ( $S^0$ ) m.fl (Eldor 2007). Dessa

alternativa elektronacceptorer ger dock en mindre energivinst från motsvarande oxidation än om syre används vilket ofta resulterar i lägre tillväxthastigheter hos dessa mikroorganismer.

## 1.6 Mikrobiell tillväxt

### 1.6.1 I VÄTSKEKULTUR

En mikroorganismers tillväxt i vätskekultur brukar delas in i flera steg: acklimatiseringsperiod (lagfas), exponentiell tillväxtsfas (logfas), stationär fas och dödsfas (senescens).

#### *Acklimatiseringsperiod (lagfas)*

Det är vanligt att man ser en period utan detekterbar tillväxt där populationen anpassar sig till sin omgivning. Denna period kallas för acklimatiseringsperiod eller eng. "lag phase". Denna period kan i en miljöapplikation definieras som tiden det tar mellan tillsats av ett ämne till en miljö tills man kan påvisa att ämnet börjar försvinna (Alexander 1999). Detta kan bero på flera faktorer, t ex att cellerna saknar ATP eller essentiella co-faktorer eller att miljön ändras och organismerna måste ställa om sig till nya förhållanden, t ex genom att producera nya enzymer (Willey et al., 2009). Det kan också hända att antalet celler som tillväxer inte är tillräckligt många för att man ska kunna detektera tillväxten i denna fas.

#### *Exponentiell tillväxtsfas (logfas)*

När mikroberna anpassat sig till mediet och har tillräckligt med initiala tillväxtsfaktorer börjar de tillväxa och tillväxten uppnår i denna fas sin högsta hastighet. Då antalet celler fördubblas med jämna tidsintervall är tillväxten exponentiell. Hur länge tillväxten fortskrider i denna takt beror bl. a. på tillgången på kol och näring. Finns inte substraten i överflöd kan tillväxten hämmas och avbrytas. I detta fall kan en ny lagfas börja vartefter tillväxten fortskrider eller avtar, beroende på näringsämnestillgång (Willey 2009).

#### *Stationär fas*

Under den stationära fasen är mängden organismer i kulturen konstant. Det kan bero på att tillväxten och avdödandet av celler är lika stora eller att kulturen slutar dela på sig och endast bibehåller sin metabolism. Den stationära fasen induceras av exempelvis brist på näringsämnen, syretillgång och ansamling av giftiga metaboliter men även om den maximala celldensiteten nås (Willey 2009).

#### *Senescence (dödsfas)*

När miljön som bakterierna lever i blir tillräckligt ogästvänlig (näringsämnesbrist, giftiga halter av ämnen, syrebrist m.m.) börjar populationen anpassa sig ytterligare. Exakt vad som sker i detta steg kan variera, bakterierna kan gå in i en sorts dvala eller dö (Willey 2009).

### 1.6.2 TILLVÄXT I MARKEN

Markens mikroorganismer är ofta starkt begränsade av tillgång på kol och näringsämnen. Vartefter ny förna eller antropogena kolkällor tillförs marken kommer respirationen att sätta fart och lättare kolföreningar som sockerarter bryts ned först vartefter proteiner och komplexare kolhydrater som pektin, hemicellulosa, cellulosa. Slutligen bryts komplexa kolkällor som lignin ned (Eriksson 2013).

Det finns olika strategier för att hantera den varierande tillgången på kol och näring. Oligotrofa organismer har en långsam tillväxt och satsar på att utnyttja komplexa kolkällor, kopianotrofa organismer har en snabb tillväxt för att

snabbt kunna utnyttja tillförsel av en lättnedbrytbar kolkälla. Det medför att dessa bakterier kan existera under olika förutsättningar varefter tillgången på exempelvis kol varierar. Kopiotrofa mikroorganismers tillväxt gynnas om det finns en stor mängd lättnedbrytbara substrat (Hu et al 1999) men allteftersom dessa förbrukas tar oligotrofa mikroorganismer över.

## 1.7 Faktorer som påverkar nedbrytning av organiska ämnen i marken

### 1.7.1 Temperatur, vattenhalt och gasutbyte

Temperaturen påverkar olika biologiska processer som citronsyracykeln, elektrontransportkedjan, glykolysen m.m. Studier påvisar i regel att respirationen ökar exponentiellt med temperaturen upp till 45 - 50 °C varefter den avtar. Temperaturen påverkar den maximala enzymaktiviteten ( $V_{\max}$ ) och det finns en optimal temperatur vilken varierar för olika enzymer och organismer. Låg temperatur begränsar membranbundna och lösliga enzyms aktivitet. För mikroorganismer ligger optimum ofta vid omkring 25 °C (Eriksson 2013, Luo 2006).

Eftersom syretillgången kan vara en begränsande faktor för aerob tillväxt hos mikroorganismer betyder det att markens porer inte får vara helt vattenfyllda då gasutbytet mot atmosfären påverkas. Den optimala vattenhalten i jorden för gasutbyte är därför omkring fältkapaciteten där makroporerna är luftfyllda och kan ge ett effektivt  $O_2$ -utbyte men mikroporerna är vattenfyllda och kan sprida lösta näringsämnen via diffusion eller massflöde (Luo 2006; Eldor 2007). Porositeten avgör hur stor del av marken som är tillgängligt för att rymma vatten och luft. Förhållandet mellan vatten och luft är viktigt och studier visar att 60 % vattenmättnadsgrad av fältkapaciteten (waterholding capacity, WHC) ofta ger tillräckligt stor vattenhalt för markdiffusion av näringsämnen och även tillräckligt stor andel syre i markprofilen. Vid denna markfuktighet är ofta den mikrobiella respirationen störst (Luo 2006; Eldor 2007). Om vattenhalten överskrider 60 % av WHC påverkas markrespirationen negativt eftersom syretillgången begränsas men om den är för låg så kan det förhindra att näringsämnen sprids i marklösningen då den är för torr. Denna standard (60% av WHC) används ofta i studier, exempelvis i Qasemian et al (2012).

### 1.7.2 PH

Bakteriers enzymer som sitter bundna till deras cellmembran påverkas av pH-värdet och proteiners struktur och därmed funktion kan ändras. Många bakterier trivs i ett pH-intervall mellan 4 - 9. Produktionen av  $CO_2$  från en mark har ett optimum kring pH 7. I jämförelse med pH 7 minskade respirationshastigheten med 18% när pH höjdes till 8,7 samt med 83% vid pH 10 (Luo 2006).

Vätejonskoncentrationen påverkar också lösligheten hos olika näringsämnen i marklösningen. En långt gången vittring kan även lösa ut aluminium vid ett lägre pH (4,5) vilken sänker pH värdet ännu mer och är toxiskt för organismer i marken (Eriksson 2013, Essington 2015). Högre pH värden kan även påverka tillgängligheten av bland annat fosfor som är ett makronäringsämne och har sin högsta löslighet kring pH 6 - 7 (fosfatjonen). Markens pH-värde kan även styra tillgängligheten och toxiciteten av ett ämne då ämnet adsorptions till markpartiklarna kan vara starkt pH-beroende.

## 1.8 Tillgänglighet och toxicitet

Toxiciteten av ett ämne är förknippat med biotillgängligheten vilken kan definieras som "den del av ämnet i en mark som kan tas upp och metaboliseras av levande organismer" (Semple et al 2003), med andra ord det som är fritt av ämnet i marklösningen. Studier visar att ämnen kan adsorberas så starkt att toxiciteten för organismer minskar drastiskt (Alexander 1995, Semple et al 2003).

Hur lång tid som gått efter applicering kan vara viktigt för hur starkt ett ämne adsorberas till jorden. Med tiden kan dessa ämnen bindas hårdare till markpartiklar och bli mindre extraktionsbenägna (Alexander 1995, Semple et al 2003). Detta fenomen kallas för "ageing" (åldrande). Hydrofoba ämnen åldras främst igenom två mekanismer: adsorption till den organiska fraktionen alternativt att de stängs in i markens nano- och mikroporer (Semple et al 2003). I båda fallen blir ämnet svåråtkomligt för mikroorganismer eftersom ämnena måste ut i marklösningen för att bli tillgängliga. Den minskade tillgängligheten minskar inte bara toxiciteten utan kan också begränsa nedbrytningshastigheten.

### 1.8.1 PRODUKTENS TILLGÄNGLIGHET

Flotationen utförs vid ett högt pH-värde vilket leder till en stark adsorption till gångarten (se avsnitt 1.3, ytkemi) och därmed är produktens tillgänglighet i anrikningssanden förmodligen begränsad. Eftersom pH-värdet är högt kommer jämnvikten vara förskjuten mot SiO-produkt snarare än mot SiO-H<sub>3</sub>O. På motsvarande sätt borde en sänkning av pH-värdet göra produkten mer tillgänglig.

## 1.9 Försökets syfte och hypotes

Syftet med studien var att undersöka om det sker någon nedbrytning i deponisanden och om det är möjligt att förbättra den med enkla medel.

Frågeställningen inför försöket var följande;

- 1) Sker det någon nedbrytning i deponisanden? -Hur snabb är den i så fall?
- 2) Går det med relativt enkla medel att påverka förhållandena i sanden och stimulera nedbrytning?
- 3) Krävs det att mikroorganismer ympas in för att starta nedbrytning om förhållandena i övrigt är gynnsamma?

Hypotesen var att det finns en hög halt av produkten i sanden vilket kan påverka nedbrytningen negativt p.g.a. toxicitet. Förhållanden i anrikningssanden kan även vara dåliga för mikroorganismerna med avseende på högt pH och brist på näringsämnen och därmed bör nedbrytningshastigheten i sanden vara begränsad.

För att testa om det med enkla medel gick att stimulera nedbrytningen undersöktes inblandning av torv och jord. Sur torv blandades in för att sänka pH-värdet och dessutom förbättra strukturen, och jord blandades in huvudsakligen för att tjäna som ymp av aktiva markmikroorganismer.

## 2. METOD

Sand från anrikningsanläggningen i Svappavaara levererades till forskargruppen hos SLU vid ett tidigare skede. Anrikningssanden kommer från ett fullskaleförsök av flotationsprocessen där produkten testades i maj 2016. Sanden innehåller flotationsmedlet (eteraminer), förtjockningsmedel (polyakrylamid) och andra ämnen. Den exakta sammansättningen är inte känd.

I försöket blandades anrikningssanden med sur torv och jord. Syftet med tillsats av torv var att sänka pH-värdet som initialt bestämdes till 8,79 i anrikningssanden och att ge anrikningssanden en luckrare struktur. Syftet med tillsatsen av jord var att ympa in bakterier som kan hjälpa till att bryta ned produkten.

Den huvudsakligen sandiga jorden provtogs från ytskiktet av en åker nära Ulleråker strax utanför SLU:s campus vid Ultuna och sållades till <2 mm storlek. Den sura och låghumifierade torven inköptes från en trädgårdsbutik i Uppsala och förbereddes på samma sätt.

### 2.1 pH-justering samt tillsatser av torv och jord

I ett förförsök undersöktes effekten av torvinblandning på pH-värdet. Uträkningen av pH-justeringen gjordes genom att plotta vätejonsaktiviteten mot tillsats av torv angett i torrvikts-% (Bilaga 1). För justering av pH värdet användes ekvationen för regressionslinjen i Figur B1. Förförsöket indikerade att en torvtillsats motsvarande 2,55 torrviktsprocent krävdes för att ge en sänkning från pH 8,79 till pH 7. På grund av ett räknefel blev dock inblandningen i huvudförsöket fel då torvtillsatsen räknades mot deponisandens våtvikt. Räknefelet gjorde att torvtillsatsen var högre än vad som teoretiskt bör ha sänkt pH-värdet till 7. Trots detta uppmättes pH-värdet till ca 7,7 (Tabell 1).

Jordtillsatsen skulle vara 1 g/10 g torrsvikt av deponisanden men på grund av räknefelet blev det 1g/10 våtvikt.

De slutliga blandningsförhållandena och pH-värdena bestämda innan nedbrytningsförsöket startades kan avläsas i Tabell 1.

**Tabell 1.** Försöksled, blandningsförhållanden, pH-värden.

Försöksled	pH
LED 1; Endast deponisand. (389,2 g <sub>ts</sub> sand)	8,7
LED 2; 88,7% deponisand och 11,3% jord (391,6 g <sub>ts</sub> sand och 50 g <sub>wv</sub> jord)	7,9
LED 3; 96,89% deponisand och 3,1% torv (381,1 g <sub>ts</sub> sand och 12,25 g <sub>ts</sub> torv)	7,7
LED 4; 85,5% deponisand, 11,3% jord och 3,1% torv (375,3 g <sub>ts</sub> sand; 49,95 g jord <sub>wv</sub> ; 13,5 g <sub>ts</sub> torv)	7,7

### 2.2 Bestämning av vattenhalt och vattenhållande förmåga (WHC)

Den vattenhållande förmågan för anrikningssanden bestämdes genom att låta sanden suga upp vatten tills den blev mättad och sen låta den dränera fritt, varefter man väger, torkar och väger den igen den för att bestämma hur mycket vatten som jorden innehöll.



För varje led vägdes två prover in med ca 30 g per prov och placerades i ett plaströr med ett finmaskigt nät i botten. Rören placerades i en skål med vatten och fick stå och suga upp vatten över natt varefter de placerades på ett såll och fick dränera fritt i 5 timmar. Jorden togs ut ur bågarna och placerades i en aluminiumskål varefter vattenhalten bestämdes enligt beskrivningen nedan.

**Tabell 2.** Vattenhållande kapacitet (WHC) i de olika försöksleden

Prov	WHC (%)	Medelvärde ± standardavvikelse
LED 1 Prov 1	20,91	20,10 ± 1,15
LED 1 Prov 2	19,29	
LED 2 Prov 1	21,57	20,55 ± 1,44
LED 2 Prov 2	19,53	
LED 3 Prov 1	37,68	38,47 ± 1,12
LED 3 Prov 2	39,26	
LED 4 Prov 1	39,43	39,75 ± 0,36
LED 4 Prov 2	38,92	

För att bestämma vattenhalten i proverna vägdes ca 30 g sand in i skålar och torkades vid 105 °C i 6 timmar varefter jorden vägdes igen. Vattnets vikt räknades ut i proverna genom att subtrahera den torkade jordvikten från den initiala vikten.

I Tabell 2 kan man se den vattenhållande förmågan i de olika leden. Anrikningssanden och blandningen mellan sand och jord (Led 2 och 4) hade initialt en mycket hög vattenhalt i förhållande till WHC och lades därför på en folie för att avdunsta försiktigt i 24 h vid rumstemperatur. När samtliga blandningar hade en vattenhalt under 60% av fältkapaciteten startades försöket och i samband med detta justerades vattenhalterna i varje rör upp till 60%.

Med hjälp av ekvation 1 beräknades hur mycket vatten som behövde tillsättas för att uppnå en den önskade vattenhalten.

$$\text{vattentillsats} = m_w * \frac{W\ddot{o} - W\alpha}{100 - W\ddot{o}} \quad (\text{Ekv. 1})$$

Där  $W\ddot{o}$  är den önskade vattenhalten,  $W\alpha$  den aktuella vattenhalten och  $m_w$  jordens våtvikt.

## 2.3 Nedbrytningsförsöket

Tio g sand eller sandblandning vägdes in i 50 ml glaströr med skruvlock. Efter att rören vägts in och totalvikt samt jordtillsats noterats pipetterades vatten till varje rör för att uppnå den vattenhalt som motsvarade 60% av WHC. Rören förslöts och inkuberades i mörker i ett konstantrum med en temperatur av 20 °C. Efter 16 dagar luftades rören på veckobasis samtidigt som vattenhalten justerades för att vattenhalten skulle hållas vid 60% av WHC. Den totala vikten på rören jämfördes med startvikten och differensen justerades med vatten.

Proverna inkuberades under 64 dagar och prover togs ut i triplikat från varje försöksled och frystes ned vid bestämda tidpunkter för att stoppa nedbrytningen (dag 0, 4, 8, 16, 32 och 64). Efter försökets slut tinades samtliga prover och analyserades för att bestämma produktens halt.

## 2.4 Extraktion och analys

Akzo Nobel har utarbetat en analysmetod för att kunna mäta halter av produkten från bland annat vattenfaser. Baserat på den kunskapen som SLU har tagit del av har Jan Eriksson på institutionen för molekylära vetenskaper på SLU arbetat fram en extraktionsmetod som användes i det här arbetet.

Proverna tinas för att förberedas för extraktion. För varje prov som ska analyseras tillsätts 40 ml av ett extraktionsmedel bestående av ammoniumacetat, vatten och metanol. För att blanda lösningen vägs 462 g ammoniumacetat in och placeras i en 2 l bägare, 100 ml vatten tillsätts varefter bägaren fylls till  $\frac{3}{4}$  med metanol. Bägaren omrörs och eller värms tills saltet är helt löst. När saltet lösts fylls bägaren upp till strecket med metanol (Hermansson 2009). Proverna skakas i 90 min och centrifugeras vid 2000 rpm i 20 min varefter 1,5 ml av supernatanten filtreras genom 0,45  $\mu\text{m}$  PTFE-filter och överförs till 2 ml glasvialer med skruvlock. Dessa vialer analyserades senare av Jan Eriksson.

För att analysera innehållet i extrakten användes en HPLC/ESI. Kolonnen bestod av en Thermo Fisher 100X2 1 mm, 1,9  $\mu\text{m}$  "Hypersil Gold". Systemet har ett flöde på 0,25 ml/min. För att mäta koncentrationen av ämnen behövs en referens, ett ämne som är tillräckligt likt det ämne som ska analyseras och har ett någorlunda likt förhållande mellan massa och laddning ( $m/z$ -värde;  $m/z$  mellan 100–400). Först bestäms förhållandet mellan referenskemikalien och det ämne som ska detekteras. Dessa ämnen körs i systemet med en bestämd mängd referens och olika mängder av det ämne man vill studera. På så sätt kan man arbeta fram vilket förhållande dessa har beroende på hur  $m/z$  och koncentrationen varierar av det som ska detekteras. En referenskurva arbetas fram och från den kan man bestämma koncentrationen av ämnet. Referenskemikalien som användes var hexadecylamin.

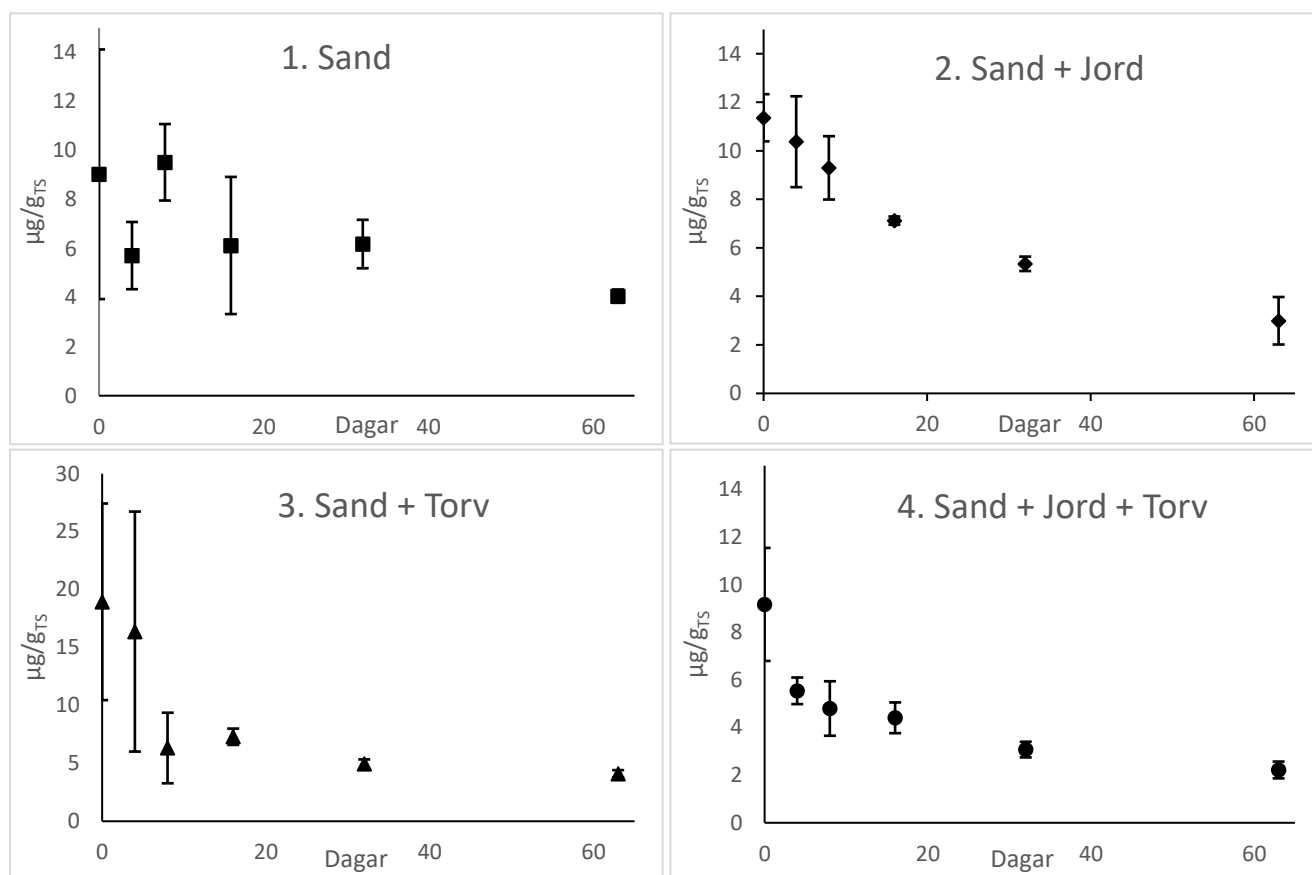
## 2.5 Beräkning av halveringstid

Halveringstiden  $T_{1/2}$  beräknas enligt Ekv. 2, förutsatt att nedbrytningen följer första ordningens kinetik. För att erhålla hastighetskonstanten  $k$  plottas den naturliga logaritmen av halten vid de olika mätpunkterna mot tiden (Figur B3). Hastighetskonstanten erhålls som lutningen på detta samband.

$$T_{1/2} = \ln(2) / k$$

(Ekv. 2)

### 3. RESULTAT



**Figur 2.** Resterande produkthalt i de olika försöksleden över nedbrytningsförsökets tidsspann. Y-axeln visar produkthalt i provet ( $\mu\text{g/g}_{\text{TS}}$ ) och x-axeln visar tiden (dagar). Observera att grafen för "Sand + Torv" har en annan skala på y-axeln.

Halterna i början av inkubationen ( $t < 20$  dagar) i försöksledet med endast anrikningssand (1. Sand) hade mycket stor spridning. Efter  $t > 20$  dagar var spridningen i halt mindre. Det finns en nedåtgående trend över tid och en halveringstid (64 dagar) kan räknas ut (Tabell 3). På grund av den stora variansen i mätpunkterna är dock resultaten osäkra och visar inte definitivt vilken nedbrytningskinetik som följs.

Försöksledet med sand och jord (2. Sand + Jord) uppvisade låga standardavvikelser och en tydlig nedbrytning enligt första ordningens kinetik. Halveringstiden räknades ut till 32,8 dagar. Försöksled 4 (4. Sand + Jord + Torv) var väldigt lik försöksled 2 med sand och jord, med låg varians och en kinetik som följde första ordningen. Halveringstiden bestämdes i detta försöksled till 36,7 dagar.

Det tredje försöksledet (3. Sand+ Torv) hade också en större varians i början av inkubationen ( $t < 20$  dagar) i jämförelse med försöksled 2 och 4. Den initiala koncentrationen av produkthalten blir också högre i detta led, men detta kan eventuellt bero på den stora spridningen. Även om variansen är betydligt högre i detta försöksled tycks nedbrytningen visuellt följa första ordningen. Halveringstiden i detta led beräknades till 32.4 dagar.

**Tabell 3.** Halveringstider och  $R^2$ -värden för de olika försöksleden

	<b>1. Anrikningssand</b>	<b>2. Sand + Jord</b>	<b>3. Sand + Torv</b>	<b>4. Sand +Jord + Torv</b>
$T_{1/2}$	65,4	32,8	32,4	36,7
$R^2$	0,65	0,99	0,6	0,83

$R^2$ -värdena (Tabell 3) visar en god anpassning av den naturliga logaritmen av koncentrationerna för försöksled 2 och 4 (Figur B3). En sämre kurvanpassning och låga  $R^2$ -värden (som i försöksled 1 och 3) kan bero på osäkra mätresultat eller indikera att nedbrytningen inte alls följer första ordningens kinetik. Uppskattningen av halveringstiderna i försöksled 1 och 3 är därmed mer osäker.

## 4. DISKUSSION

Halveringstiden för produkten var ungefär dubbelt så lång i försöksledet med bara anrikningssand (1. Sand) i jämförelse med resterande försöksled. Resultatet är dock osäkert då variansen var väldigt stor och det är svårt att se en tydlig nedbrytning i detta försöksled på grund av detta.

Den stora variansen i första försöksledet (1. Sand) och tredje försöksledet (3. Sand+ Torv) kan bero på att deponisanden blev otillräckligt blandad vid försökets uppstart. Vid tillblandning av de initiala batcher som skulle användas för de olika försöksleden var det svårt att ta representativa prover av deponisanden då det prov från fullskaleförsöket som SLU fått levererad av LKAB var tixotropisk och delvis vattenmättat. Viss möda lades ned på att försöka röra om i anrikningssanden för att homogenisera den inför uppstarten av försöket, men de stora standardavvikelserna och stora skillnaderna i initialhalt mellan olika försöksled kan peka på att proverna som togs var heterogena med avseende på halt och att blandningen var otillräcklig. Osäkerheter i analysmetoden kan också bidra till höga standardavvikelser. Försöket analyserades dock om två gånger just för att minska den variation som kommer från själva analysmetoden.

I övriga försöksled, med tillsats av torv och eller jord, bröts flotationsmedlet ned med en halveringstid som varierade mellan 32 och 37 dagar (Tabell 3). Nedbrytningen i dessa led följde första ordningens kinetik vilket betyder att hastigheten med vilken ämnet bryts ned minskar över tiden då hastigheten är proportionell mot resterande mängd produkt (Alexander 1999). Oftast indikerar en sådan nedbrytningskinetik att tillgängligheten av ämnet som ska brytas ned är den hastighetsbegränsande faktorn.

Syftet med torvtillsatsens var främst att göra miljön trivsammare för mikroorganismerna genom att sänka pH-värdet. En sådan pH-sänkning kan även förväntas påverka hur hårt produkten binds till anrikningssanden (se avsnitt 1.3). Eftersom pH-värdet var i stort sett detsamma i försöksledet med torv som i det med jordtillsats (pH-värdet varierar mellan 7,7 - 7,9) bör pH-effekten ha varit likartad i dessa försöksled. Då nedbrytningen följde första ordningens kinetik kan pH-minskningen eventuellt ha varit otillräcklig för att få igång en nedbrytning direkt kopplad till mikrobiell tillväxt. Tillgängligheten kan dock även tänkas ha påverkats negativt av torv och

jordtillsatsen då produktpartiklar kan adsorberas till materialen som tillsätts. Sambandet mellan torv och jordtillsatsen och tillgänglighet är därför oklar.

Syftet med jordtillsatsen var att ympa in aktiva nedbrytande mikroorganismer till anrikningssanden. Det är dock oklart om denna ympning var nödvändig då både försöksled med och utan tillsats av jord påvisade nedbrytning. Det kan tyda på att mikroorganismer med kapacitet att bryta ned produkten fanns även i torven eller redan fanns i anrikningssanden.

Eftersom det råder oklarheter kring inflytandet av pH, behovet av ympning och torvtillsats bör dessa faktorer studeras enskilt. Sänkning av pH-värdet på kemisk väg, utan några tillsatser av torv eller jord kan användas för att undersöka hur viktigt denna faktor är. Det skulle även vara relevant att undersöka ett större intervall med lägre pH och inte bara pH 7 och rådande deponiförhållanden då tillgängligheten kan vara ännu högre vid lägre pH-värden. Det finns även värde i att isolera nedbrytande bakterier och undersöka hur toxiskt flotationsmedlet är för mikroorganismer då den vetenskapen kan ligga till grund för hur man kan förbättra miljön för nedbrytare.

Resultaten visar att det är svårt att påvisa om det överhuvudtaget sker någon nedbrytning i deponisanden i Svappavaara men om det sker en nedbrytning kommer den troligen vara långsammare än vad som uppskattas här då miljön på plats är kallare och mer vattenmättad. Däremot kan en tillsats av torv, jord eller båda i kombination med sänkt vattenmättnad ge en positiv inverkan och stimulera nedbrytningen.

Huruvida effekten av tillsatserna på nedbrytningen beror på en påverkan på produktens tillgänglighet eller på något annat (t.ex. tillsats av saknade näringsämnen eller alternativa kolkällor som stimulerar en kometabolisk nedbrytning) kan inte tydas från resultaten med säkerhet och ytterligare studier krävs för att utreda detta.

## REFERENSER

Alexander, M. (1999). *Biodegradation and Bioremediation*. 2 ed. San Diego California Academic Press, USA.

Alexander, M. (1995). How toxic are toxic chemicals in soils? *Environmental Science and Technology, Issue 29, (11)*. ss 2713-2717.

Araujo, D.M, Yoshida, M.I. Takahashi, J.A. Carvalho, C.F. Stapelfeldt, F. (2010) Biodegradation studies on fatty amines used for reverse flotation of iron ore *International Biodeterioration & Biodegradation, Vol. 64. Issue 2. ss 151 – 155*.

Araujo, A.C. Viana, P.R.M. Peres, A.E.C. (2004) Reagents in iron ores flotation *Minerals engineering, Vol. 18. Issue 2. February 2005. ss 219-224*

Eldor. A. Paul. (2007). *Soil microbiology, Ecology, and Biochemistry* 3ed. Academic Press, Burlington MA, USA.

Eriksson. J, Dahlin, S. Nilsson, I. Simonsson, M. (2013) *Marklära 1:2* ed. Malmö. Holmbergs.

Essington, M. E. (2015) *SOIL and WATER CHEMISTRY, an Integrative Approach 2 ed*. CRAC Press Taylor & Francis Group. Boca Raton FL. USA.

Filippov, L.O. Severov, V.V. Filippova, I.V. (2014) An overview of the beneficiation of iron ores via reverse cationic flotation *International Journal of Mineral Processing, Vol. 127. ss 62 – 69*.

Filippov, L.O. Filippova, I.V. Severov, V.V. (2009) The use of collectors mixture in the reverse cationic flotation of magnetite ore: The role of FE-bearing silicates *Minerals Engineering, Vol. 23. ss 91- 98*.

Hermansson, M. (2009-03-16). Determination of PRODUKTEN in water, solid samples and vegetable oil by LCMS - Analytical Method.

Hu, S. J. van Bruggenberg, A.H.C, Grünwaldb, N.J. (1999) Dynamics of bacterial populations in relation to carbon availability in a residue-amended soil. *Applied Soil Ecology, Vol. 13, Issue 1. ss 21 - 30*.

LKAB (2018) *Förädla* Tillgänglig: <https://www.lkab.com/sv/om-lkab/fran-gruva-till-hamn/> [2018-02-21]

Luo. Y, Zhou. X (2006) *Soil Respiration and the Environment* 1:ed. Elsevier, Inc. Tillgänglig: <https://www.elsevier.com/books/soil-respiration-and-the-environment/yiqi/978-0-12-088782-8> [2018-03-26]

Ma, M. (2012) Froth flotation of Iron ores *International Journal of Mining Engineering and Mineral Processing* 2012. Vol. 1(2). ss 56-61.

Parks, G. (1965) The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems *Chemical Reviews, Vol. 65 (2). ss. 197 – 198*.

Qasemian L, Guiral D, Ziarelli F, Ruaudel F, Faarnet AM (2012) Does anthracene affect microbial activities and organic matter decomposition? A comparative study in *Pinus halepensis* litters from Mediterranean coastal and inland areas. *Chemosphere*, Vol. 89 (5), October 2012. ss 548-555.

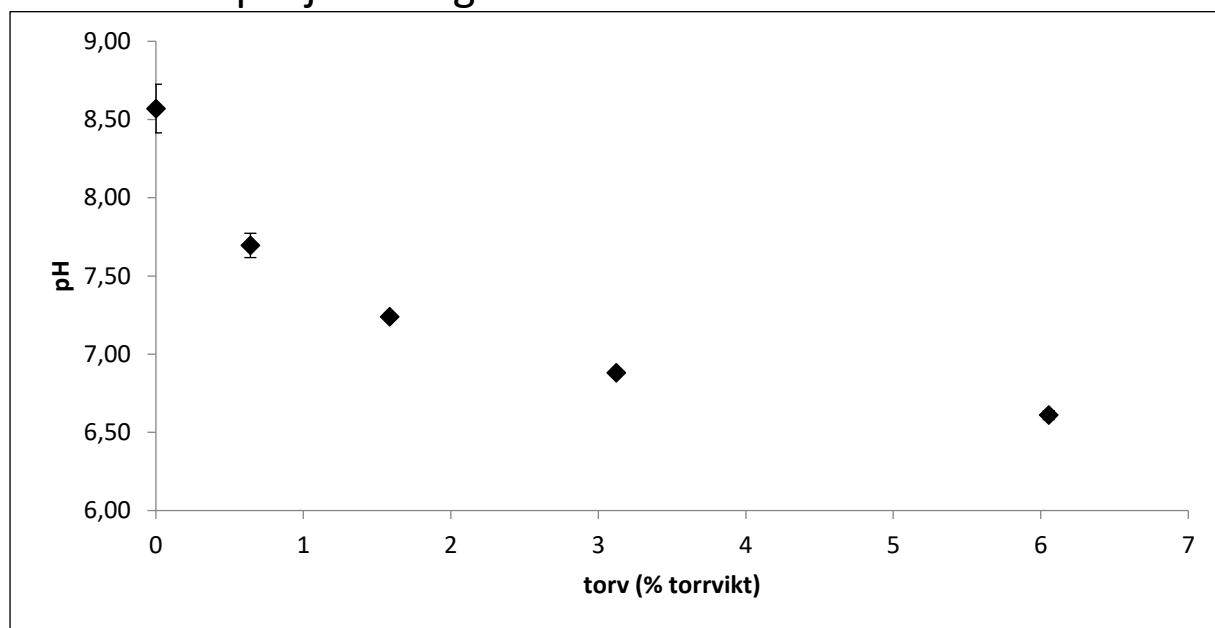
Rostmark, S. (2016-03-10) LKAB MEDDELANDE "Produkten" - Miljöprestanda

Semple, K.T. Morriss, A. W. J. Paton, G. I. (2003) Bioavailability of hydrophobic organic contaminants in soils: fundamental concepts and techniques for analysis. *European journal of soil science*, Vol. 54 (4). ss 809-818.

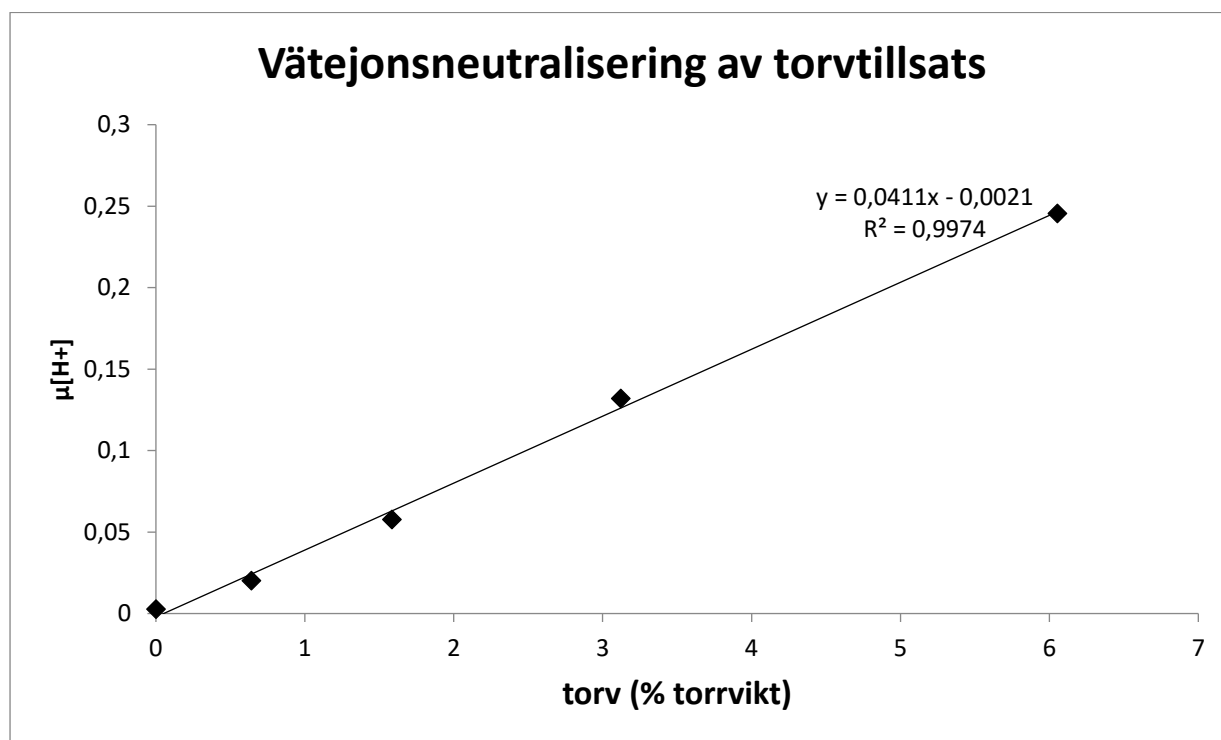
Vidyadhar, A. Hanumantha Rao, K. Chernyshova, I. V. P. Forssberg, K. S. E. (2002) Mechanisms of Amine-Quartz Interaction in the Absence and Presence of Alcohols Studied by Spectroscopic Methods. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 256. Issue 1. December 2002. ss 59-72.

Willey, J. Sherwood, L. Woolverton C. (2009). *Prescott's Principles of Microbiology* International ed. McGraw-Hill Higher Education, Inc. New York, NY.

## BILAGA 1 – pH-justering



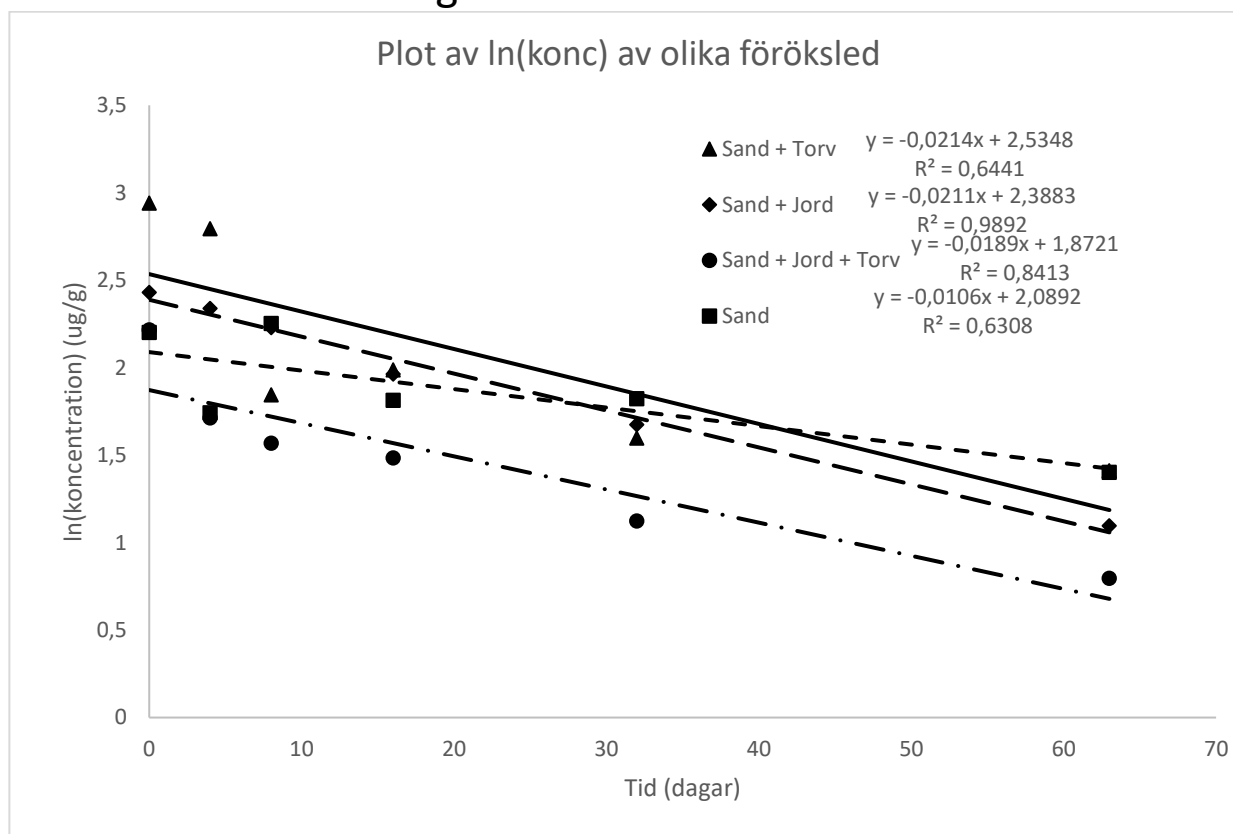
Figur B1. Förhållandet mellan pH-värde och tillsats av torv.



Figur B2. Förhållandet mellan vätejonsaktiviteten och graden av torvinblandning. Den räta linjens ekvation används för att kunna räkna ut vilken torvtillsats som krävs för justering av pH-värdet.



## BILAGA 2 – Bestämning av k-värde och R<sup>2</sup>-värde.



**Figur B3.** Den naturliga logaritmen av produktkoncentrationen mot inkuberingstid i de olika försöksleden. Linjernas lutning ger k-värdet och med hjälp av ekvation 2 kan halveringstiden bestämmas.